

509,071

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



24 SEP 2004



(43) Date de la publication internationale
2 octobre 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/080711 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 77/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00889

(22) Date de dépôt international : 20 mars 2003 (20.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/03771 26 mars 2002 (26.03.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26 Quai Alphonse le Gallo,
F-92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BOIS-
SON, Fernande** [FR/FR]; 155 rue Léon Blum, F-69100
VILLEURBANNE (FR). **MIGNANI, Gérard** [FR/FR]; 2
avenue des Frères Lumière, F-69008 LYON (FR).

(74) Mandataires : **CABINET PLASSERAUD** etc.; 84 rue
d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FUNCTIONALISED POLYORGANOSILOXANE RESINS BY REDISTRIBUTION IN
THE PRESENCE OF AT LEAST ONE TRIFLIC ACID DERIVATIVE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE RESINES POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISEES PAR REDIS-
TRIBUTION EN PRESENCE D'AU MOINS UN DERIVE D'ACIDE TRIFLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing functionalised polyorganosiloxane resins (POS) and comprising units
M: (R₃SiO_{1/2}), Q: (SiO_{4/2}) and M': (Y_nR_{3-n}SiO_{1/2}) an optionally D: (R₂SiO_{2/2}) and/or D': (RYSiO_{2/2}) and T: (RSiO_{3/2}) and/or T':
(YSiO_{3/2}), wherein, in said units R = C₁-C₁₀ alkyl or a C₈-C₁₂ aryl, and Y a functional group (for example: Si-H), by redistribution
of POS resins using POSf bearing functional units M' and/or D' and/or in the presence of a trifluoromethane-sulphonimide catalyst
(TSFI). The invention also concerns said catalytic system.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et
comprenant des motifs M : (R₃SiO_{1/2}), Q : (SiO_{4/2}) et M' : (Y_nR_{3-n}SiO_{1/2}) et éventuellement D: (R₂SiO_{2/2}) et/ou D' : (RYSiO_{2/2}) et
T : (RSiO_{3/2}) et/ou T' : (YSiO_{3/2}), avec, dans ces motifs R = alkyle en C₁-C₁₀ ou un aryle en C₈-C₁₂, et Y groupement fonctionnel
(e.g. :Si-H), par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou en présence d'un
catalyseur acide du type trifluorométhane-sulfonimide (TFSI). La présente invention concerne encore le système catalytique susvisé.

WO 03/080711 A1

Procédé de préparation de résines polyorganosiloxane fonctionnalisées par redistribution en présence d'au moins un dérivé d'acide triflique

Le domaine de l'invention est celui de l'élaboration de résines silicone ou polyorganosiloxane, ci-après désignées par résines POS. Les résines POS plus spécialement visées sont celles comprenant des motifs siloxyles M : $(R_3SiO_{1/2})$, et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou T : $(RSiO_{3/2})$, lesdites résines étant par ailleurs fonctionnalisées, c'est-à-dire qu'elles comportent des motifs M' : $(Y_aR_{3-a}SO_{1/2})$ et éventuellement D' : $(RYSiO_{2/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$; Y représentant dans ces formules un groupement fonctionnel, par exemple un hydrogène ou un vinyle, R un groupement hydrocarboné et a = 1 ou 2.

Ces résines silicones MQ fonctionnelles peuvent être liquides ou solides à température ambiante. Elles sont connues depuis fort longtemps et sont actuellement utilisées dans de nombreuses applications comme par exemple dans les vernis isolants électriques, les revêtements résistants à la chaleur, les matériaux d'encapsulation pour les composants semi-conducteurs, etc.

Les résines POS MQ fonctionnelles (MM'Q) dont l'obtention fait l'objet de la présente invention peuvent également comprendre des motifs siloxyles D et/ou T, voire des motifs siloxyles fonctionnalisés D' et/ou T'.

Les principales voies d'accès aux résines MQ fonctionnelles sont actuellement les processus de condensation/hydrolyse à partir de silicate de sodium ou de silicate d'alkyle. (US-B-2,676,182, US-B-2,814,601, US-B-2,857,356, US-B-4,707,531). Ces techniques ne sont pas dénuées d'inconvénients, notamment en termes de facilité de mise en oeuvre, de coût et de production d'effluents écotoxiques et/ou dangereux.

Il existe pourtant une alternative, a priori attractive, à ces techniques de condensation/hydrolyse, à savoir la redistribution d'huiles POS dans une résine POS comprenant des motifs MQ.

A titre d'illustration de cette voie de fonctionnalisation de résines de type MQ par redistribution, on peut citer l'US-B-4,774,310, l'US-B-5,494,979 (\approx EP-A-0 617 094) et l'US-B-5,510,430.

Le brevet l'US-B-4,774,310 décrit la préparation de résines fonctionnalisées Si-H par redistribution de tétraméthyledisiloxane (M'_2) dans une résine MQ en solution dans un solvant organique, en présence d'acide triflique ou acide perfluoroalcanesulfonique (TFOH). Le milieu réactionnel est chauffé à une température comprise entre 50 et 100°C, puis le catalyseur acide triflique est neutralisé par $NaHCO_3$. Les résines MM'Q ainsi obtenues peuvent réagir avec des substances organiques ou organosiloxaniques porteuses d'une insaturation oléfinique (colonne 2 ligne 66 à colonne 3 ligne 3). Ce brevet fait

également une allusion vague et générale aux catalyseurs acides supportés (colonne 2 ligne 18).

Le brevet US-B-5,494,979 (\approx EP-A-0 617 094) divulgue la préparation de résines MQ fonctionnalisées par des radicaux acrylates, par redistribution d'huiles polydiorganosiloxanes porteuses de motifs D et de motifs D^{acrylate} : M D^{acrylate}_x D_y M. Cette redistribution est effectuée à l'aide d'une solution xylénique de résine MQ commerciale, en utilisant comme catalyseur acide préféré l'acide triflique. Le POS M D^{acrylate}_x D_y M mis en œuvre est tel que décrit à l'exemple 2 du brevet allemand n°3810140. Cette préparation de résines MQ fonctionnalisées acrylate inclut également des étapes de neutralisation, par exemple à l'aide de carbonate de sodium, puis d'élimination des résidus solides par filtration.

Le brevet américain US-B-5,510,430 concerne la fonctionnalisation de résines de type MQ par toute une gamme de groupements fonctionnels, par exemple aryle, alkyle, vinyle, Si-H. Le procédé de fonctionnalisation mis en oeuvre est basé sur la redistribution de disiloxanes. Dans les exemples, est divulguée plus spécifiquement la redistribution de résines MQ de formule : $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_{0,65} [SiO_{4/2}]_1$ en solution dans le toluène, par mise en présence avec du tétraméthylidisiloxane et un catalyseur acide qui peut être un chlorure de phosphonitrile, un phosphazène linéaire ou de l'acide triflique (exemple 6). Il s'agit donc d'une redistribution MQ + M'₂ à la température de reflux du solvant, avec un arrêt de la réaction par mise en oeuvre de méthanol entraînant une précipitation. Des étapes de filtration et de lavage sont ensuite mises en oeuvre.

Il ressort de cette revue de l'art antérieur que la redistribution de résines MQ à l'aide d'oligo-organosiloxanes fonctionnels ou de polyorganosiloxanes fonctionnels, en présence de dérivés d'acide triflique, n'est pas connue.

Par ailleurs, il apparaît qu'il serait tout à fait souhaitable d'améliorer les procédés connus notamment en termes de rendements de fonctionnalisation et de taux de conversion des POS de fonctionnalisation mis en oeuvre (M'₂).

Dans ces circonstances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de fonctionnalisation de résines silicones comprenant des motifs siloxyles M et Q, par redistribution à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de motifs de fonctionnalisation ; ce procédé perfectionné devant procurer des améliorations en termes de facilité de mise en oeuvre, d'augmentation significative du taux de fonctionnalisation de la résine redistribuée ainsi que du taux de conversion des réactifs POS fonctionnels, tout en maintenant le coût du procédé au niveau le plus bas possible.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau système catalytique acide utile ou pour la fonctionnalisation de résines silicones comprenant des

motifs M et Q, par redistribution, en mettant en oeuvre un réactif de redistribution constitué par un POS porteur de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation, ledit système catalytique étant doté de propriétés telles qu'il permet l'amélioration de la cinétique de redistribution ainsi que du rendement et du taux de transformation de la réaction, et ce sans induire de complications sur le plan méthodologique ni d'alourdissement rédhibitoire du coût.

Un autre objectif essentiel de l'invention est perfectionner significativement la catalyse, homogène ou hétérogène, des réactions de fonctionnalisation de résines comprenant des motifs siloxyles M et Q par redistribution, au moyen de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation. Le perfectionnement visé doit se traduire sur le plan de la maîtrise, de la fiabilité et de la productivité des procédés industriels correspondants.

Un autre objectif visé au travers de l'amélioration du système catalytique, est de parfaire la qualité des résines MQ fonctionnalisées obtenues, tout en optimisant la sécurité et en minimisant l'impact écotoxique des procédés industriels considérés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution, dans lequel le rendement d'incorporation du POS de fonctionnalisation (M'_2) soit significativement augmenté par rapport à ceux obtenus par les procédés connus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution à l'aide de POS de fonctionnalisation lequel procédé offrant la possibilité de contrôler le taux de fonctionnalités introduites ainsi que la localisation de ces fonctions sur la résine.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé de fonctionnalisation de résines silicones de type MQ par redistribution, ce procédé étant susceptible d'être appliqué à une large variété de fonctions chimiques, de façon à pouvoir produire une grande variété de résines MQ fonctionnelles adaptées à de multiples applications, à partir d'une matière première constituée par un cœur de résine en périphérie duquel sont mises en place des fonctions chimiques choisies.

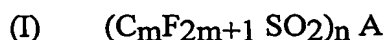
Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : $(R_3SiO_{1/2})$, Q : $(SiO_{4/2})$ et M' : $(Y_aR_{3-a}SiO_{1/2})$ et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou D' : $(RYSiO_{2/2})$ et T : $(RSiO_{3/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$,

avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ,
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y,

par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :

5



dans laquelle :

Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente NH₂ ou NH avec :

- 10 (i) n = 1 et A = NH₂ ou NHR avec R radical de type SO₂-Z avec Z groupement autre que C_mF_{2m+1}
- (ii) n = 2 et A = NH.

15 Il faut que le catalyseur acide soit liquide dans les conditions d'utilisation. De plus, on peut être guidé dans le choix du catalyseur par l'échelle d'acidité en phase gazeuse décrit par I.KOPPEL *et Coll.*, J.Am.Chem.Soc., 116 (1994) 3047. Ainsi, il faut utiliser des acides dont l'acidité mesurée en phase gaz soit supérieure à celle de l'acide sulfurique, donc en terme de $\Delta G < 302$ Kcal/mole. Par exemple le (CF₃SO₂)₂NH $\Delta G = 292$

20 Kcal/mole, (C₄F₉SO₂)₂NH $\Delta G = 284$ Kcal/mole.

Il apparaît donc que l'un des moyens constitutifs essentiels de l'invention tient au système catalytique formé par trois classes particulières (I)(i), I(ii) et I(iii) de dérivés d'acide triflique.

25 La mise en oeuvre de ce système catalytique permet d'obtenir des rendements d'incorporation en POS porteurs de motifs fonctionnels (par exemple M'₂) supérieurs à 50% de préférence 60% et plus préférentiellement encore 70%, à comparer avec des rendements obtenus dans les procédés selon l'art antérieur plafonnant à 30%.

Les performances obtenues grâce à cette sélection de dérivés d'acide triflique sont tout à fait surprenantes et inattendues, non seulement en termes de rendement d'incorporation de POSf, mais aussi en ce qui concerne le taux de fonctionnalisation, c'est-à-dire le taux de motifs Si- fonctions de la résine MQ. Ce taux est en effet supérieur à 2,5% en poids, de préférence supérieur à 3% au terme de la redistribution.

30 Par ailleurs, les spécifications de coût réduit, de facilité de mise en oeuvre, de sécurité et d'écotoxicité limitée, voire nulle, sont largement satisfaites par le procédé selon l'invention.

Le système catalytique selon l'invention est également remarquable en termes de cinétique.

De plus, la redistribution peut être aisément stoppée par la neutralisation du catalyseur acide à l'aide d'une base (par exemple NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 ...) et/ou par désactivation par la chaleur.

5 La neutralisation est d'autant plus facile que l'acidité résiduelle est ici nettement inférieure par rapport à celle obtenue après catalyse traditionnelle de redistribution. En outre, la neutralisation a ceci d'avantageux que le milieu réactionnel final n'est agressif vis-à-vis des résines silicones MQ fonctionnalisées. La stabilité de ces dernières à la température et au stockage n'en est que meilleure.

10 Toujours sur cet aspect stabilité de la résine redistribuée, il peut être également signalé que dans la mesure où le système catalytique est présent à l'état de traces dans le milieu réactionnel, il est non dégradant vis-à-vis des produits mis en oeuvre et/ou des produits obtenus en fin de redistribution.

15 Ce procédé permet également de contrôler le taux de fonctionnalisation de la résine MQ, voire même la localisation de ses fonctions sur la résine. Ainsi, à partir d'un cœur de résine MQ, qui constitue une commodité, il est possible de construire autour de ce cœur une structure périphérique fonctionnelle, en modelant à façon la morphologie et le volume hydrodynamique de la résine. Par exemple, il est envisageable de réaliser sur le cœur une chevelure faite de segments POS de type (D)_x.

20 Selon une variante avantageuse, on met en oeuvre un mélange de catalyseurs comprenant au moins un catalyseur de formule (I) tel que défini supra et au moins catalyseur de formule suivante (I') :



dans laquelle m est un entier supérieur ou égal à 1 .

25

30 Les fonctions susceptibles d'être incorporées dans la résine sont par exemple de type Si-H, Si-Vi, Si-phényle, Si-alkyl, Si-alcényle, Si-alcyne, Si-halogénure d'alkyle, Si-alkyl-époxyde, Si-alkyl-polyéther, Si-carbinol, Si-alkyl-ammonium, Si-alkyl-Acide carboxylique, Si-alkyl-thiol. On peut ainsi espérer pouvoir fournir des résines fonctionnelles adaptées à une multitude d'applications.

En fait, on peut envisager de décliner un arbre produit à partir d'une résine de base MQ industrielle.

35 Ainsi, les fonctions apportées par le POSf sont telles que Y est avantageusement choisi dans le groupe comprenant :

- l'hydrogène
- un alcényle

- 5
- un alcynyle
 - un aryle (de préférence un phényle)
 - un (alkyl)époxy
 - un éther ou un polyéther
 - un acide carboxylique
 - un amide
 - une amine
 - un halogénure
 - un alcool
- 10
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

Conformément à l'invention, les résines MQ de départ peuvent être soit non fonctionnalisées, soit déjà fonctionnalisées.

15 Concernant les résines MQ non fonctionnalisées, il s'agit de produits commerciaux, par exemple de formule $(M_xQ_y)_z$ avec x compris entre 0,5 et 1 et y compris entre 0 et 1

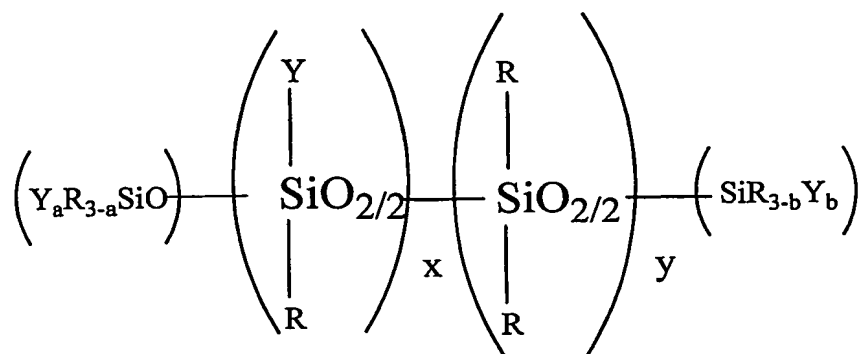
20 Les résines MQ déjà fonctionnalisées sont notamment celles obtenues par le procédé conforme à la présente invention à partir de résines MQ de départ non fonctionnalisées ou par le procédé de synthèse à partir de silicate de sodium décrit dans le brevet US-2,676,182.

25 Avantageusement, la résine MQ de départ se présente sous forme de solution dans un solvant organique tel que par exemple le xylène ou le toluène.

30 S'agissant des POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', utiles pour la redistribution, on préférera mettre en oeuvre ceux de formule (IV.1), (IV.2) ou (IV.3) suivantes :

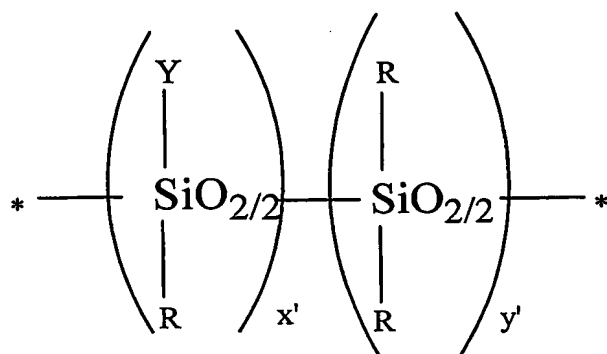


(IV.2) :



5

(IV.3)



dans lesquelles :

- 10
- Y, R tels que définis ci-dessus,
 - a, b = 0 à 2,
 - $0 \leq x \leq 200$, de préférence $0 \leq x \leq 50$,
 - $0 \leq y \leq 200$, de préférence $0 \leq y \leq 50$,
 - avec la condition selon laquelle si $x + y = 0$ alors a et/ou b $\neq 0$,
- 15
- $1 \leq x' \leq 10$, de préférence $1 \leq x' \leq 8$,
 - $0 \leq y' \leq 10$, de préférence $0 \leq y' \leq 3$,
 - $3 \leq x' + y' \leq 10$, de préférence $x' + y' = 3, 4$ ou 5.

20 Les POSf de formules (IV.1), (IV.2), (IV.3) correspondent respectivement à des disiloxanes, des polyorganosiloxanes linéaires et des oligoorganosiloxanes cycliques.

Ces POSf sont par exemple M_2 , M_2^{Vi} , MD_xM , $MD_xD'_yM$, $M'D_xD'_yM'$, $MD_xD^{Vi}_yM$, $M^{Vi}D_xD^{Vi}_yM^{Vi}$, $M'D_xM'$, $M^{Vi}D_xM^{Vi}$, $D_x^{Vi}D_y$.

Il est à noter concernant le catalyseur acide de formule (I) (i) ou (ii) ou (iii) que la chaîne fluorée C_mF_{2m+1} peut être allongée de manière à augmenter l'acidité du catalyseur, et subséquemment son efficacité.

En pratique, les catalyseurs acides peuvent être, par exemple :

- 5 I(i) $n = 1$ et $A = OH$
 I(ii) $n = 1$ et $A = NH_2$ ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec
 Z groupement fluoré autre que C_mF_{2m+1}
 I(iii) $n = 2$ et $A = NH$.
- 10 Il est préférable que le catalyseur choisi ait un point de fusion inférieur à la température de réaction pour que le catalyseur soit à l'état liquide lors de la réaction.
Dans le mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le catalyseur est l'acide trifluorométhane-sulfonimide de formule (I) (ii) avec $m = 1$ et $A = NH_2$.
- 15 Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que la concentration en catalyseur acide (I) est avantageusement comprise entre 1 ppm et 2% par rapport à la résine de départ. Par ailleurs, le rapport massique catalyseur (I)/support inerte (de préférence le noir de carbone) est de préférence compris entre 0,1 et 10, de préférence est de l'ordre de 1.
- 20 Conformément à l'invention, la catalyse peut être homogène ou hétérogène.
Elle est de préférence homogène, le catalyseur étant dans ce cas dissous dans le milieu réactionnel.
Selon une variante de catalyse hétérogène, le catalyseur est, au moins en partie, absorbé sur un support inerte qui peut être par exemple noir de carbone ou silice.
- 25 Le procédé selon l'invention peut être défini par d'autres caractéristiques méthodologiques, et en particulier en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :
- 30 1- mise en présence de la résine POS de départ et du POSf porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I) —éventuellement supporté— dans un solvant organique ;
- 2- mise en réaction de préférence à une température θ_r supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre 50°C et 100°C ;
- 35 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
- 4- éventuellement élimination catalyseur acide (I) supporté du milieu réactionnel, de préférence par filtration.

Avantageusement, comme cela a déjà été précisé ci-dessus, le solvant organique, de préférence le xylène et le toluène, est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une solution de résine POS de départ (MQ) dans ledit solvant. Il est également possible de travailler dans un excès d'huile silicone fonctionnalisée.

5

Le procédé de fonctionnalisation par redistribution selon l'invention permet notamment de greffer des motifs Si-H et/ou Si-alcényle (de préférence vinyle), sur des résines MQ. Etant donné que ces fonctions H ou alcényle sont des fonctions réactives, parmi d'autres, il est envisageable, conformément à l'invention, de procéder à une deuxième fonctionnalisation selon un mécanisme d'hydrosilylation, de façon à fixer de manière covalente sur la résine MQ déjà fonctionnalisée, un deuxième segment fonctionnel.

Cela correspond au cas de figure dans lequel Y représente H ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', du POSf. Dans cette variante, on procède, après la redistribution, au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation Y_1 porteurs d'au moins une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs $\equiv\text{Si-H}$ ou $\equiv\text{Si-alcényle}$ de la résine redistribuée.

Sur le plan méthodologique, on peut préciser également qu'il est préférable pour que la redistribution se déroule correctement, que l'atmosphère réactionnelle soit exempte d'humidité. Ainsi, on travaille avantageusement sous atmosphère de gaz neutre par exemple l'argon ou l'azote.

La pression réactionnelle est avantageusement normale et la température réactionnelle peut aller de la température ambiante (25°C par exemple) à une température de 150°C ou davantage.

L'arrêt de la redistribution est obtenu par une désactivation du catalyseur. Dès lors qu'il s'agit d'un catalyseur acide, en l'occurrence l'acide triflique ou ses dérivés, la désactivation peut s'opérer à l'aide d'un neutralisant basique, comme par exemple carbonate de sodium Na_2CO_3 ou le bicarbonate de sodium NaHCO_3 .

La neutralisation est d'autant plus nécessaire lorsqu'il s'agit d'une catalyse homogène puisque dans un tel cas de figure, contrairement à la catalyse hétérogène, on n'élimine pas le catalyseur en fin de réaction.

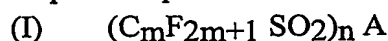
Selon une variante du procédé conforme à l'invention, on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels.

L'invention concerne également un système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M: ($R_3SiO_{1/2}$), Q : ($SiO_{4/2}$) et M' : ($Y_aR_{3-a}SiO_{1/2}$) et éventuellement D: ($R_2SiO_{2/2}$) et/ou D' : ($RYSiO_{2/2}$) et/ou T : ($RSiO_{3/2}$) et/ou T' : ($YSiO_{3/2}$) avec, dans ces motifs :

- 5 - les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ;
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y, de préférence choisi dans le groupe comprenant :
 - 10 • l'hydrogène
 - un alcényle
 - un alcynyle
 - un aryle (de préférence un phényle)
 - un (alkyl)époxy
 - un éther ou un polyéther
 - 15 • un acide carboxylique
 - un amide
 - une amine
 - un halogénure
 - un alcool
 - 20 • un thiol ou tout autre dérivé soufré,

par redistribution de résines POS à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus,

caractérisé en ce qu'il comprend au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



25 dans laquelle :

Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH_2 ou NH avec:

(i) n = 1 et A = OH

(ii) n = 1 et A = NH_2 ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec

30 Z groupement autre que C_mF_{2m+1}

(iii) n = 2 et A = NH.

35 Ce système catalytique est nettement plus performant que les catalyseurs classiques de redistribution de résines silicones MQ utilisant seulement TFOH. En termes de cinétique, de conversion, de rendement, il permet d'obtenir des résines MQ fonctionnalisées de qualité, dont la fonctionnalité est contrôlée et adaptée à l'application visée. Ces performances sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont obtenues sans

sacrifier aux impératifs de coût, de sécurité, de non écotoxicité et de facilité de mise en oeuvre.

Les exemples qui suivent permettront de mieux appréhender le procédé et le catalyseur selon l'invention, en faisant ressortir tous leurs avantages et les variantes possibles de mises en oeuvre.

EXEMPLES

10

I- Exemple Comparatif – catalyseur Tonsil :

Dans un réacteur de 1 litre sous azote, sont introduits 500 g d'une solution xylénique contenant 300 g de résine $(M_xQ_y)_z$ (structure déterminée par RMN ^{29}Si : $(M_{0.88}M'_{0.06}D^{*0.05}Q_1^*)_z$ - $M/Q=0,9$). 30g de M'_2 (1,49 mole SiH/Kg) sont ajoutés et 2,7 g de Tonsil. Le mélange est porté à 70°C et chauffé à cette température pendant 7h. Après refroidissement à température ambiante, la masse réactionnelle est filtrée sur carton plus filtre PTFE 0.45 μm pour éliminer le tonsil. Durant l'essai, plusieurs prélèvements sont réalisés et permettent de suivre le taux de SiH fixés sur la résine ainsi que la nature et les proportions relatives des légers dans le milieu réactionnel en fonction du temps de réaction.

25

TABLEAU 1

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par IR)	0%	0,8%	1,2%	1,47%	1,39%
Conversion de M'_2 (quantification par CPG)	0%	52%	74%	78%	82%

Structure finale de la résine (RMN ^{29}Si) : $(M_{0.82}M'_{0.08}D^{*0.05}Q_1^*)_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 32 %

30

II - Essai comparatif – catalyseur Tonsil :

- Dans un réacteur de 3 litres sous azote, on introduit 500g d'une solution xylénique contenant 300g de résine $(M_xQ_y)_z$ (analyses RMN : $(M_{0,9}D^{*}_{0,02}Q_1)_z$ avec $M/Q = 0,9$ (molaire)). On porte cette solution à 70°C et on rajoute 30g (1,49 mole SiH/Kg) de M'_2 et 2g de Tonsil. On laisse réagir 7h à 70°C. On refroidit la masse réactionnelle et on filtre sur carton + filtre PTFE 0,45 μ m pour éliminer le Tonsil. Durant cet essai on effectue un certain de prélèvements qui permettent de suivre le taux de motifs SiH en fonction du temps :
- 10 T=0 : 0%, T=1h : 0,8%, T=3h : 1,2%, T=7h : 1,47%, ou 1,39% (IR) soit 0,48 mole SiH / Kg de résine.

Le rendement d'incorporation des motifs SiH est de 32%. Les analyses RMN montrent que la structure de la résine finale est : $(M_{0,8}M'_{0,07}D^{*}_{0,04}Q_1)_z$.

15

III - Exemple comparatif– catalyseur CF_3SO_3H :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

- Charges : 500,0 g de solution xylénique soit 300g de résine
 20 30,0 g de M'_2 soit 1,47 mole /Kg
 1,31 g de CF_3SO_3H

Durée de la réaction : 7h

Suivi de la réaction :

25

TABLEAU 2

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	2,79%	3,17%	3,08%	3,28% 3.37%(I)
Conversion de M'_2 (%) (quantification par CPG)	0%	94,5%	97%	97%	97%

- 30 Structure finale de la résine (RMN ^{29}Si) : $(M_{0,72}M'_{0,11}D^{*}_{0,04}Q_1^*)_z$
 Rendement final d'incorporation des SiH : 75%

IV - Exemple- catalyseur $(CF_3SO_2)_2NH$:

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

Charges : 500,3 g de solution xylénique soit 310g de résine

5 31,6 g de M'_2 soit 1,49 mole /Kg

2,46 g de TFSI

Durée de la réaction : 6h

Suivi de la réaction :

TABLEAU 3

10

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	2,87%	3,23%	3,04% 3,30% (IR)
Conversion de M'_2 (%) (quantification par CPG)	0%	95%	97%	97%

Structure finale de la résine (RMN ^{29}Si) : $(M_{0,74}M'_{0,11}D^{*0,04}Q_1^*)_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 76%

15

V - Essai catalyse TFSI :

Même conditions opératoires que pour exemple I :

- 500g de solution xylénique contenant 300g de résine M_xQ_y
- 20 • 30g de M'_2 soit 1,49 mole de SiH / Kg de résine
- 2,46g de TFSI

⇒ Durée de réaction : 7h → Dosage IR 1,05 mole SiH / Kg de résine,

Dosage SiH à 1h de réaction : 1,07 mole SiH / Kg, 3h : 1,03 mole SiH /Kg de résine

25 ⇒ Rendement d'incorporation SiH : 70%

⇒ Structure résine finale : $(M_{0,7}M'_{0,12}D^{*0,05}Q_1)_z$

VI - Essai catalyse CF_3SO_3H :

30

Même conditions opératoires que pour exemple I :

- 642,1g de solution xylénique contenant 400g de résine $(M_xQ_y)_z$

- 47,21g de M^{Vi}_2 soit 1,27 mole de Si-vinyl / Kg de résine
- 2,45g de noir de carbone
- 1,71g de CF_3SO_3H

- 5 \Rightarrow Durée de réaction : 8h10 \rightarrow Dosage IR 1,1 mole Si-vinyl / Kg de résine,
 \Rightarrow Rendement d'incorporation SiH : 87%
 \Rightarrow Structure résine finale : $(M_{0,76}M^{Vi}_{0,11}D^{*}_{0,03}Q_1)_z$.

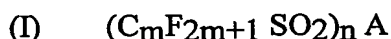
REVENDICATIONS

-1- Procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : ($R_3SiO_{1/2}$), Q : ($SiO_{4/2}$) et M' : ($Y_aR_{3-a}SiO_{1/2}$) et éventuellement
 5 D: ($R_2SiO_{2/2}$) et/ou D' : ($RYSiO_{2/2}$) et T : ($RSiO_{3/2}$) et/ou T' : ($YSiO_{3/2}$),
 avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ,
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un
 10 groupement fonctionnel Y,

par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :

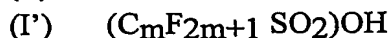
15



dans laquelle :

- Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;
- Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente NH_2 ou NH avec :
 20 (i) n = 1 et A = NH_2 ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec Z groupement autre que C_mF_{2m+1}
 (ii) n = 2 et A = NH.

-2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un
 25 mélange de catalyseurs comprenant au moins un catalyseur de formule (I) et au moins un catalyseur de formule suivante (I') :



dans laquelle m est un entier supérieur ou égal à 1 .

-3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Y est choisi dans le
 30 groupe comprenant :

- l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle
- 35 • un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique

- un amide
- une amine
- un halogénure
- un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

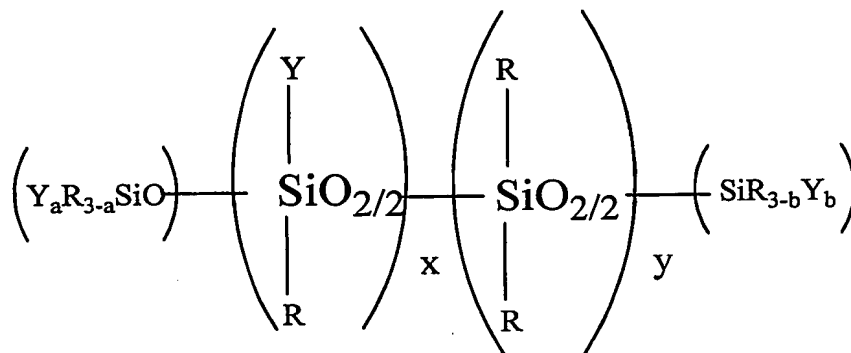
5

-4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', utiles pour la redistribution sont ceux de formules (IV.1), (IV.2) ou (IV.3) suivantes :

10 (IV.1) : $(Y_a R_{3-a} Si)_2O$

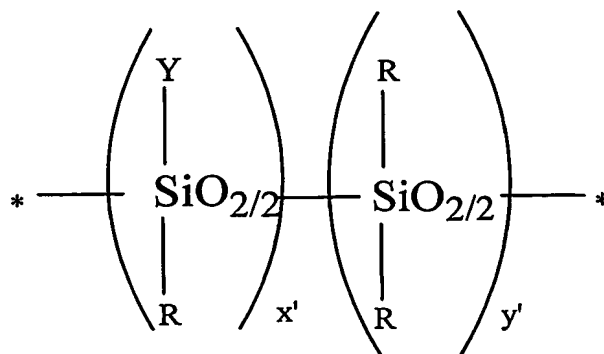
ou

(IV.2) :



15

(IV.3)



dans lesquelles :

20

- Y, R tels que définis ci-dessus,
- a, b = 0 à 2,
- $0 \leq x \leq 200$,
- $0 \leq y \leq 200$,
- avec la condition selon laquelle si $x + y = 0$ alors a et/ou b $\neq 0$,

- $1 \leq x' \leq 10$,
- $0 \leq y' \leq 10$,
- $3 \leq x' + y' \leq 10$.

5 -5- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est l'acide trifluorométhane-sulfonamide (TFSI) de formule (I) (i) avec $m = 1$.

10 -6- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur acide (I) est comprise entre 1 ppm et 2% en poids par rapport à la résine de départ et en ce que le rapport massique catalyseur (I) / charge inerte est compris entre 0,1 et 10.

 -7- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 15 1- mise en présence de la résine POS de départ, du POS porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I), dans un solvant organique ;
- 2- mise en réaction de préférence à une température θ_r supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre 50°C et 100°C ;
- 20 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
- 4- élimination de la charge inerte (avantageusement le noir de carbone) du milieu réactionnel, de préférence par filtration.

25 -8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant organique, de préférence le xylène ou toluène, est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une solution de résine POS de départ dans ledit solvant.

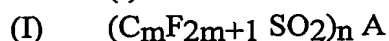
30 -9- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que $Y = H$ ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T' du POSf, et en ce que, après la redistribution on procède au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation Y_1 porteurs d'au moins une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs $\equiv Si-H$ ou $\equiv Si$ -alcényle de la résine redistribuée.

35 -10- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POSf' porteurs de motifs fonctionnels.

-11- Système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M: ($R_3SiO_{1/2}$), Q : ($SiO_{4/2}$) et M' : ($Y_aR_{3-a}SiO_{1/2}$) et éventuellement D: ($R_2SiO_{2/2}$) et/ou D' : ($RYSiO_{2/2}$) et/ou T : ($RSiO_{3/2}$) et/ou T' : ($YSiO_{3/2}$) avec, dans ces motifs :

- 5 - les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ;
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y choisi dans le groupe comprenant :
- 10 • l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle
- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- un éther ou un polyéther
- 15 • un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- un alcool
- 20 • un thiol ou tout autre dérivé soufré

par redistribution de résines POS à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



25 dans laquelle :

Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente NH_2 ou NH avec:

(i) n = 1 et A = NH_2 ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec Z groupement autre que C_mF_{2m+1}

30 (ii) n = 2 et A = NH.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/FR 03/00889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 44349 A (GHOSEZ LEON ; BORDONE CHRISTIAN (FR); MARTINS JOSE (FR); MIGNANI GE) 21 June 2001 (2001-06-21) claims 1-10 page 4, line 36 - page 6, line 22 page 6, line 23 - page 7, line 7 page 7, line 21 - line 26	1,5
X	US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) claim 1 column 5, line 41 - line 57 column 6, line 13 - line 58	1,5
X	EP 0 390 083 B (DOW CORNING) 3 October 1990 (1990-10-03) claims 1,2,4,7,8 page 3, line 9 - line 15	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 83/00889

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 October 1976 (1976-10-01) claims 1-9 page 4, paragraph 4 -page 6, line 35 page 10, line 16 ---	1
A	US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 September 1980 (1980-09-16) claim 1 column 4, line 1 - line 60 ---	1
A	US 5 223 595 A (SCHOEFBERGER SILVIA ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) claims 1,2 column 2, line 65 -column 3, line 25 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter application No
PCT/FR 03/00889

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0144349	A	21-06-2001	FR 2802540 A1	22-06-2001
			AU 2185601 A	25-06-2001
			BR 0016767 A	10-12-2002
			CA 2394266 A1	21-06-2001
			CN 1414991 T	30-04-2003
			EP 1250379 A1	23-10-2002
			WO 0144349 A1	21-06-2001
			JP 2003517072 T	20-05-2003
			US 2003109659 A1	12-06-2003
US 4448927	A	15-05-1984	AU 565015 B2	03-09-1987
			AU 2556384 A	20-09-1984
			BR 8401138 A	23-10-1984
			CA 1250071 A1	14-02-1989
			DE 3480346 D1	07-12-1989
			EP 0120645 A2	03-10-1984
			JP 1474154 C	18-01-1989
			JP 59176322 A	05-10-1984
			JP 63025018 B	24-05-1988
			KR 9204606 B1	11-06-1992
			NZ 207212 A	08-08-1986
			ZA 8401175 A	24-04-1985
EP 0390083	B	03-10-1990	US 4929691 A	29-05-1990
			AU 624929 B2	25-06-1992
			AU 5221290 A	04-10-1990
			CA 2011364 A1	28-09-1990
			DE 69004307 D1	09-12-1993
			DE 69004307 T2	17-03-1994
			EP 0390083 A1	03-10-1990
			JP 2284958 A	22-11-1990
			JP 2810760 B2	15-10-1998
FR 2303040	A	01-10-1976	US 4020043 A	26-04-1977
			CA 1091380 A1	09-12-1980
			DE 2609150 A1	30-09-1976
			FR 2303040 A1	01-10-1976
			GB 1546888 A	31-05-1979
			IT 1064112 B	18-02-1985
			JP 932795 C	14-11-1978
			JP 51112899 A	05-10-1976
			JP 53011559 B	22-04-1978
			ZA 7601160 A	23-02-1977
			SU 665810 A3	30-05-1979
			US 4167617 A	11-09-1979
US 4222952	A	16-09-1980	AT 2438 T	15-03-1983
			CA 1165768 A1	17-04-1984
			DE 3061887 D1	17-03-1983
			EP 0021683 A1	07-01-1981
			JP 1229059 C	19-09-1984
			JP 56005827 A	21-01-1981
			JP 59004446 B	30-01-1984
US 5223595	A	29-06-1993	DE 4116014 A1	26-11-1992
			DE 59201700 D1	27-04-1995
			EP 0508490 A1	14-10-1992
			ES 2069928 T3	16-05-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter application No

PCT/FR 03/00889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5223595	A	JP 2114348 C	06-12-1996
		JP 5132555 A	28-05-1993
		JP 7039495 B	01-05-1995
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/00889

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G77/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01 44349 A (GHOSEZ LEON ; BORDONE CHRISTIAN (FR); MARTINS JOSE (FR); MIGNANI GE) 21 juin 2001 (2001-06-21) revendications 1-10 page 4, ligne 36 - page 6, ligne 22 page 6, ligne 23 - page 7, ligne 7 page 7, ligne 21 - ligne 26	1,5
X	US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 mai 1984 (1984-05-15) revendication 1 colonne 5, ligne 41 - ligne 57 colonne 6, ligne 13 - ligne 58	1,5
X	EP 0 390 083 B (DOW CORNING) 3 octobre 1990 (1990-10-03) revendications 1,2,4,7,8 page 3, ligne 9 - ligne 15	1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE ET

Demande internationale No
PCT/FR 93/00889

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 octobre 1976 (1976-10-01) revendications 1-9 page 4, alinéa 4 -page 6, ligne 35 page 10, ligne 16 ----	1
A	US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 septembre 1980 (1980-09-16) revendication 1 colonne 4, ligne 1 - ligne 60 ----	1
A	US 5 223 595 A (SCHOEFBERGER SILVIA ET AL) 29 juin 1993 (1993-06-29) revendications 1,2 colonne 2, ligne 65 -colonne 3, ligne 25 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE ET

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Dem. internationale No

PCT/FR 03/00889

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0144349	A	21-06-2001	FR 2802540 A1	22-06-2001
			AU 2185601 A	25-06-2001
			BR 0016767 A	10-12-2002
			CA 2394266 A1	21-06-2001
			CN 1414991 T	30-04-2003
			EP 1250379 A1	23-10-2002
			WO 0144349 A1	21-06-2001
			JP 2003517072 T	20-05-2003
			US 2003109659 A1	12-06-2003
US 4448927	A	15-05-1984	AU 565015 B2	03-09-1987
			AU 2556384 A	20-09-1984
			BR 8401138 A	23-10-1984
			CA 1250071 A1	14-02-1989
			DE 3480346 D1	07-12-1989
			EP 0120645 A2	03-10-1984
			JP 1474154 C	18-01-1989
			JP 59176322 A	05-10-1984
			JP 63025018 B	24-05-1988
			KR 9204606 B1	11-06-1992
			NZ 207212 A	08-08-1986
			ZA 8401175 A	24-04-1985
EP 0390083	B	03-10-1990	US 4929691 A	29-05-1990
			AU 624929 B2	25-06-1992
			AU 5221290 A	04-10-1990
			CA 2011364 A1	28-09-1990
			DE 69004307 D1	09-12-1993
			DE 69004307 T2	17-03-1994
			EP 0390083 A1	03-10-1990
			JP 2284958 A	22-11-1990
			JP 2810760 B2	15-10-1998
FR 2303040	A	01-10-1976	US 4020043 A	26-04-1977
			CA 1091380 A1	09-12-1980
			DE 2609150 A1	30-09-1976
			FR 2303040 A1	01-10-1976
			GB 1546888 A	31-05-1979
			IT 1064112 B	18-02-1985
			JP 932795 C	14-11-1978
			JP 51112899 A	05-10-1976
			JP 53011559 B	22-04-1978
			ZA 7601160 A	23-02-1977
			SU 665810 A3	30-05-1979
			US 4167617 A	11-09-1979
US 4222952	A	16-09-1980	AT 2438 T	15-03-1983
			CA 1165768 A1	17-04-1984
			DE 3061887 D1	17-03-1983
			EP 0021683 A1	07-01-1981
			JP 1229059 C	19-09-1984
			JP 56005827 A	21-01-1981
			JP 59004446 B	30-01-1984
US 5223595	A	29-06-1993	DE 4116014 A1	26-11-1992
			DE 59201700 D1	27-04-1995
			EP 0508490 A1	14-10-1992
			ES 2069928 T3	16-05-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Den  ionale No

PCT/FR 03/00889

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5223595	A	JP 2114348 C	06-12-1996
		JP 5132555 A	28-05-1993
		JP 7039495 B	01-05-1995
<hr/>			